

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3800 199 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 00 199.3
㉑ Anmeldetag: 7. 1. 88
㉒ Offenlegungstag: 20. 7. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C 08 F 26/00

C 08 F 8/32
C 08 F 20/34
C 08 F 20/42
C 08 F 20/60
B 01 D 21/02
C 02 F 1/56
C 02 F 11/14
D 21 F 1/82

DE 3800 199 A 1

㉑ Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

㉒ Erfinder:
Danner, Bernard, Dr., Riedisheim, FR

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	36 24 795 A1
DE	36 20 065 A1
DE	32 13 873 A1
DE	28 56 383 A1
DE	27 21 960 A1
GB	11 85 283
US	40 09 201
US	38 83 491
US	37 66 156
US	36 89 488
EP	13 416 A1
WO	86 04 585 A1

⑤4 **Seltenkettenhaltige Vinylpolymere**

Mit Wasser verdünnbare, seltenkettenhaltige Vinylpolymere, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Gruppen der Formel

-X-Alk-Y-

worin Alk Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder hydroxysubstituiertes Alkylen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, X eine basische Aminogruppe oder eine Ammoniumgruppe und Y eine basische -NH-Gruppe oder ein Säureaddukt davon bedeuten, wobei eines von X und Y weiter an einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und das andere an Wasserstoff oder an einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden sind, in mindestens einem Teil der Seitenketten, eignen sich besonders als Fällungs- und/oder Flockungsmittel, z. B. für die Wasser- und Abwasserreinigung und vor allem zur Herstellung von Papier.

DE 3800 199 A 1

Beschreibung

Es wurde gefunden, daß unter Verwendung bestimmter neuer seitenkettenhaltiger Vinylpolymeren, wie unten definiert, die Behandlung von unreinem Wasser und wäßrigen Suspensionen, insbesondere von Zellstoffsuspensionen zur Herstellung von Papier bedeutend rationalisiert werden kann, da mit bereits sehr kleinen Mengen der genannten Polymeren eine hervorragende Fällungs- bzw. Flockungswirkung erreicht werden kann.

Die Erfindung betrifft die neuen Polymeren, deren Herstellung und Verwendung, sowie die entsprechenden neuen Monomeren und deren Herstellung.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind also mit Wasser verdünnbare seitenkettenhaltige Vinylpolymere, die durch einen Gehalt an Gruppen der Formel



worin

Alk Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, hydroxysubstituiertes Alkylen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder durch $-O-$ unterbrochenes Alkylen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, X eine basische Aminogruppe oder eine Ammoniumgruppe und Y eine basische $-NH-$ -Gruppe oder ein Säureaddukt davon

bedeuten, wobei eines von X und Y weiter an einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und das andere an Wasserstoff oder an einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden sind, in mindestens einem Teil der Seitenketten gekennzeichnet sind.

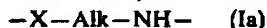
Steht in der Formel (I) Alk für Alkylen mit 2–6 Kohlenstoffatomen, so kann dieses ein Di- bis Hexamethylen darstellen oder kann, wenn es 3–6 Kohlenstoffatome enthält, gegebenenfalls auch verzweigt sein, wobei zwischen X und Y mindestens 2 Kohlenstoffatome Abstand vorhanden sind. Steht Alk für hydroxysubstituiertes Alkylen mit 3–6 Kohlenstoffatomen, dann befindet sich die Hydroxygruppe vorteilhaft am 2- oder 3-ständigen Kohlenstoffatom vom nächsten Stickstoffatom aus gezählt; vorzugsweise ist eine einzige Hydroxygruppe vorhanden und das hydroxysubstituierte Alkylen ist insbesondere ein Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, worin die Hydroxygruppe sich in 2-Stellung befindet (insbesondere 2-Hydroxypropylen-1,3, 2-Hydroxybutylen-1,4 und 2-Hydroxy-2-methyl-propylen-1,3). Steht Alk für durch $-O-$ unterbrochenes C_{4-6} -Alkylen, dann sind vorteilhaft mindestens 2 Kohlenstoffatome Abstand zwischen $-O-$ und N; vorzugsweise steht Alk in diesem Fall für $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_2-$.

Bevorzugt steht Alk für Alk_1 , d. h. für Alkylen mit 2–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Äthylen, Propylen-1,2 oder -1,3 oder Butylen-1,2 oder -1,4, worunter Äthylen und Propylen-1,3 besonders bevorzugt sind.

Das Symbol X stellt eine basische Aminogruppe oder eine Ammoniumgruppe dar, d. h. es symbolisiert ein Stickstoffatom, das ausschließlich an Wasserstoff bzw. aliphatische oder heteroaromatische Kohlenwasserstoffreste gebunden ist, wobei das stickstoffgebundene Kohlenstoffatom insbesondere einem Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl- oder Alkenylengruppen angehören kann, eine allfällige weitere Substitution dieser Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl- oder Alkenylengruppen ist von untergeordneter Bedeutung, soweit sie die Basizität der Aminogruppe nicht wesentlich beeinträchtigt; insbesondere ist es bevorzugt, daß diese Kohlenwasserstoffreste keine anionischen Gruppen (d. h. Säuregruppen gegebenenfalls in Salzform) als Substituenten tragen. Gegebenenfalls kann X insbesondere auch einen Stickstoff darstellen, der Teil eines Heterozyklus ist und gegebenenfalls quaterniert ist.

Das Symbol Y stellt eine basische $-NH-$ -Gruppe oder ein Säureaddukt davon dar. Sie ist also entweder an Wasserstoff oder an einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie vorher für X definiert, gebunden.

Vorzugsweise entspricht der Rest der Formel (I) der Formel



oder einem Säureaddukt davon
oder insbesondere der Formel



oder einem Säureaddukt davon,
worin Alk_1 C_{2-4} -Alkylen bedeutet.

Die an basische, protonierte oder quaternierte Aminogruppen X gebundenen Reste $-Alk-NH-$ bzw. $-Alk_1-NH-$ (als Base oder in protonierter Form) werden vornehmlich durch Aminoalkylierung einer entsprechenden basischen gegebenenfalls protonierten Aminogruppe eines Ausgangspolymeren oder des entsprechenden Monomeren eingeführt.

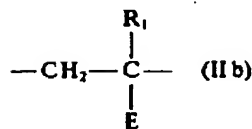
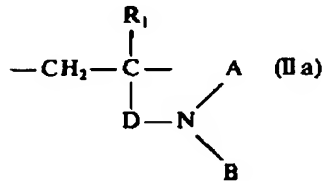
Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vinylpolymeren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) ein basische Aminogruppen enthaltendes Vinylpolymeres und/oder ein Säureaddukt davon am basischen gegebenenfalls protonierten Stickstoff zur Einführung von mindestens einem Rest $-Alk-NH-$ bzw. einem Säureaddukt davon aminoalkyliert, oder
- (b) mindestens eine Gruppe der Formel (I) enthaltende Vinylmonomeren, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Vinylcomonomeren, radikalisch polymerisiert.

Als basische Aminogruppen enthaltende Vinylpolymeren kommen im wesentlichen solche in Betracht, die an der Kohlenwasserstoffhauptkette Seitensubstituenten tragen und mindestens ein Seitensubstituent einen basi-

schen gegebenenfalls protonierten Stickstoff enthält; die basischen Aminogruppen können durch die Formel —NAB symbolisiert werden, welche als Base oder als Säureaddukt vorliegen können und worin A und B jeweils Wasserstoff oder einen über ein aliphatisches oder heteroaromatisches Kohlenstoffatom an das N-Atom gebundenen aliphatischen, araliphatischen oder heteroaromatischen Substituenten bedeuten. Die Symbole A und B stehen jeweils vorteilhaft entweder für Wasserstoff oder für einen Substituenten, welcher C₁–4-Alkyl ist, oder A kann Teil eines heteroaliphatischen Ringes sein, wovon der A- und B-gebundene Stickstoff das oder ein Heteroatom darstellt, oder es können A und B, zusammen mit dem Stickstoff, an welchen sie gebunden sind, unter Einbezug der weiteren Bindung einen heteroaromatischen Zyklus bilden, der direkt oder über ein Brückenglied an die Polyvinylhauptkette gebunden ist.

Die Ausgangspolymeren können, insbesondere als solche definiert werden, die aus wiederkehrenden Einheiten folgender Formeln



aufgebaut sind, worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl,

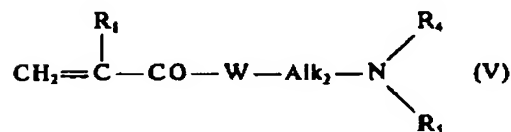
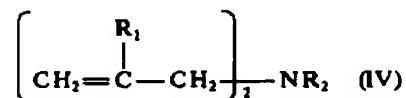
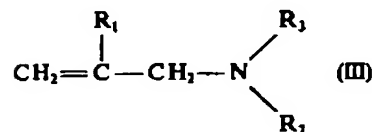
D eine Gruppe, die, gegebenenfalls unter Einbezug von A und gegebenenfalls B zur Bildung eines Heterorings, die basische Aminogruppe mit der Hauptkette verbindet und

E einen nicht-ionogenen vorzugsweise polaren Substituenten bedeuten,

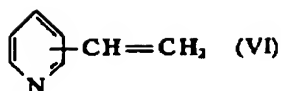
wobei die basischen Aminogruppen gegebenenfalls protoniert sind.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Ausgangspolymeren, welche insbesondere durch die wiederkehrenden Einheiten (IIa) und (IIb) gekennzeichnet sind, sind vornehmlich (Co)polymerisationsprodukte von Monomeren der (Meth)acrylreihe, der (Meth)allylreihe und/oder der vinylsubstituierten heterozyklischen Reihe und gegebenenfalls der Vinylätherreihe.

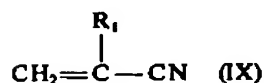
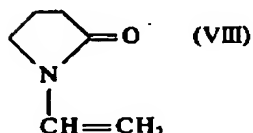
Vorzugsweise sind die Ausgangsvinylpolymeren der Verfahrensvariante (a) Homo- oder Copolymere von Monomeren der folgenden Formeln (III) bis (VI)



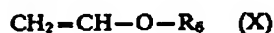
oder



oder Copolymere von einem oder mehreren der genannten Monomeren der Formeln (III) bis (VI) mit mindestens einem nicht-ionogenen Comonomeren der Formel (VII) bis (X)



oder



worin

R₁ jeweils Wasserstoff oder Methyl,

R₂ jeweils Wasserstoff, C₁–8-Alkyl oder Benzyl,

R₃ jeweils Wasserstoff oder C₁–2-Alkyl,

R₄ Wasserstoff oder C₁–2-Alkyl,

R₅ C₁–6-Alkyl,

R₆ C₁–2-Alkyl,

Alk₂ C₂–6-Alkylen oder hydroxysubstituiertes C₃–6-Alkylen und
W – O – oder – NH – bedeuten.

Darunter sind die Homo- und Copolymeren von Monomeren der Formeln (III) bis (V), insbesondere (IV) und (V) sowie die Copolymeren davon mit Comonomeren der Formel (VII) bevorzugt.

Die Aminoalkylierung der Ausgangspolymeren in der Verfahrensvariante (a) erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung der Ausgangspolymeren mit mindestens einer Verbindung der Formel



worin

Alk₃ C₂–6-Alkylen oder durch – O – unterbrochenes C₄–6-Alkylen,

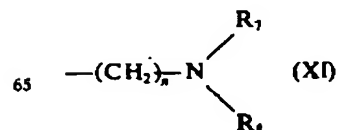
Hal Halogen,

R Wasserstoff oder einen über ein aliphatisches Kohlenstoffatom an die NH-Gruppe gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit 1–8 Kohlenstoffatomen oder einen durch – O – oder – NR' – unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und

R' Wasserstoff oder C₁–2-Alkyl
bedeuten.

Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom und befindet sich vorteilhaft in einer der Stellungen β bis ω des C₂–6-Alkylenrestes bzw. in ω des durch – O – unterbrochenen C₄–6-Alkylenrestes.

Wenn R nicht Wasserstoff bedeutet, steht es vorzugsweise für C₁–4-Alkyl, z. B. Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl oder n-Butyl, oder für einen Rest der Formel



worin

R_7 und R_8 jeweils Wasserstoff oder C_{1-2} -Alkyl oder

R_7 und R_8 zusammen mit dem N-Atom an welches sie gebunden sind einen aliphatischen Heterozyklus mit 4–5 Kohlenstoffatom und

n 2 oder 3

bedeuten.

Vorzugsweise steht R für Wasserstoff.

Besonders bevorzugt wird als Verbindung der Formel (I') β - bis ω -Chlor- oder -Brom- $(C_{2-4}$ -alkyl)-amin eingesetzt.

Nach der Variante (β) werden Vinylmonomere, die mindestens eine Gruppe der Formel (I) als Bestandteil des Moleküls enthalten zur radikalischen Polymerisation, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Vinylcomonomeren, eingesetzt.

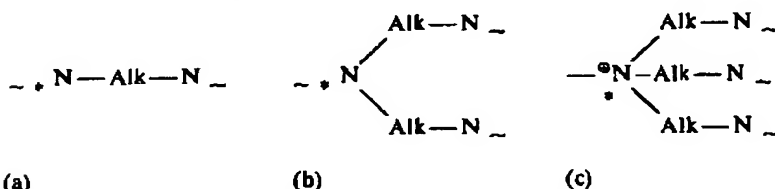
Die die Gruppe der Formel (I) enthaltenden Vinylmonomeren sind durch Aminoalkylierung entsprechender Ausgangsvinylmonomeren, die mindestens eine basische Aminogruppe oder ein Säureaddukt davon enthalten, erhältlich. Die Aminoalkylierung der Ausgangsmonomeren kann z. B. in einer Stufe durch Umsetzung mit einer Verbindung der Formel (I') erfolgen oder auch in zwei Stufen durch Umsetzung des Ausgangsmonomeren erst mit einem entsprechenden Dihalogen- $(C_{2-6}$ -alkan), C_{4-6} -Di(halogenalkyl)äther oder C_{3-6} -Halogenepoxyalkan und dann mit einer Aminoverbindung z. B. der Formel RNH_2 oder einem Säureaddukt davon.

Bevorzugte aminoalkylierte Vinylmonomeren sind solche, die mindestens eine gegebenenfalls protonierte $N-Alk_1-NH$ -Gruppe enthalten.

Vorteilhaft wird mit einem einen Rest der Formel $-Alk-NH_2$ abgebenden Aminoalkylierungsmittel aminoalkyliert.

Bevorzugte aminoalkylierte Vinylmonomeren sind solche, die durch Aminoalkylierung von Verbindungen der Formeln (III), (IV), (V) oder (VI) unter Einführung von N-gebundenen Resten $-Alk-NH-$, vornehmlich $-Alk_1-NH-$, insbesondere $-Alk-NHR$, vornehmlich $-Alk_1-NHR$, gegebenenfalls in protonierter Form, wobei Alk , Alk_1 und R wie oben definiert sind, erhältlich sind.

Durch die Aminoalkylierung der basischen (gegebenenfalls protonierten) Aminogruppen der Ausgangsvinylmono- oder -polymeren werden Reste $-Alk-NH-$ an diese Aminogruppen gebunden, diese Reste, welche wiederum eine alkylierbare Aminogruppe enthalten, können, je nach Reaktivität und Alkylierungsbedingungen, auch aminoalkyliert werden, so daß durch die Aminoalkylierung zur Einführung von Resten der Formel (I) einzelne Reste $Alk-NH$, über N kettenverlängerte Reste $Alk-N$ oder auch ein Geäst aminoalkylierter Aminogruppen entstehen können, dabei können eine oder mehrere der folgenden, sich gegebenenfalls wiederholenden, Verknüpfungen und/oder Verzweigungen vorkommen:



worin

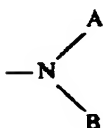
das mit \cdot bezeichnete Stickstoffatom entweder ein Stickstoffatom des Ausgangsmo- oder -polymeren oder ein Stickstoffatom eines anschließenden weiteren Aminoalkylrestes $-Alk-N^* \sim$ ist,

das Symbol \sim die weiteren Bindungen zu Wasserstoff und/oder anderen Resten wie oben oder auch weiter unten beschrieben bedeutet,

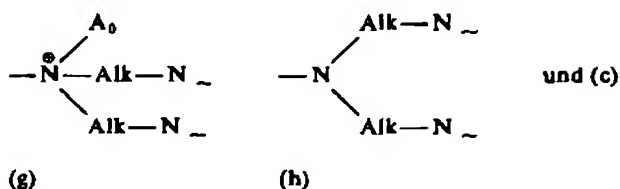
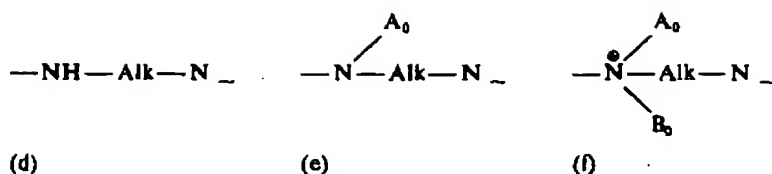
mindestens eine basische $-NH$ -Gruppe in der durch die Aminoalkylierung modifizierte Aminogruppe "G" vorhanden ist – wobei G die bzw. eine durch die genannte Aminoalkylierung modifizierte Aminogruppe des Ausgangsmo- bzw. -polymeren darstellt

und die basischen Stickstoffatome gegebenenfalls protoniert sind.

Bezeichnet man mit A_0 die Bedeutungen von A mit Ausnahme von Wasserstoff und mit B_0 die Bedeutungen von B mit Ausnahme von Wasserstoff, so können die durch Aminoalkylierung der Aminogruppen

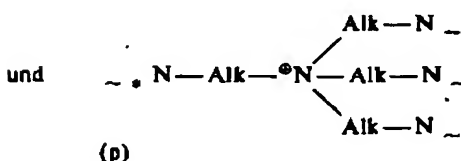
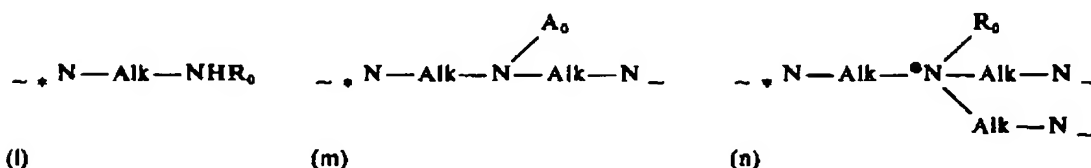
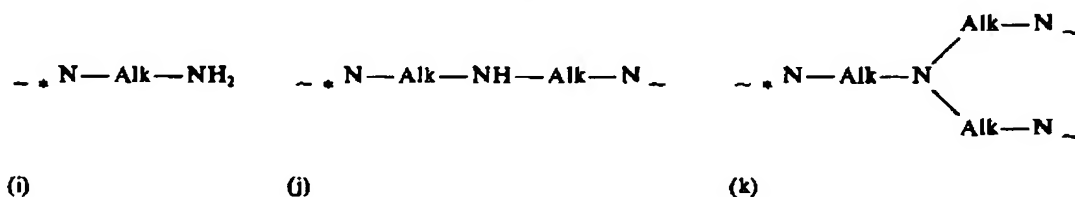


entstehenden möglichen Verknüpfungen und Verzweigungen hauptsächlich wie folgt schematisiert werden:



wobei basische Stickstoffatome gegebenenfalls protoniert sind.

Die durch Aminoalkylierung zur Einführung von Alk-NHR-Resten entstehenden Verknüpfungen und Verzweigungen können durch folgende Formeln schematisiert werden:



worin

R_0 die Bedeutungen von R mit Ausnahme von Wasserstoff aufweist und worin eine in diesem Rest vorkommende alkylierbare Aminogruppe ---NR'--- gegebenenfalls auch aminoalkyliert sein kann,

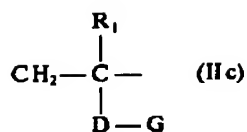
und die basischen Stickstoffatome gegebenenfalls protoniert sind.

Als Gegenion zu den quaternären und protonierten Gruppen ist vorteilhaft ein Anion Z^{\ominus} , wie weiter unten definiert, vorhanden.

Vorzugsweise enthalten die durch Aminoalkylierung mit Verbindungen der Formel (I') modifizierten Aminogruppen G eine oder mehrere, z. B. durchschnittlich mindestens 2, vorteilhaft 4 bis 10 $\text{Alk}_3\text{---N}$ -Einheiten pro Rest G. Vorzugsweise steht Alk_3 dabei für Alk_1 .

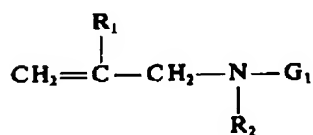
Durch die zweistufige Aminoalkylierung wird vorteilhaft nicht mehr als ein Rest ---Alk---NH--- pro aminoalkylierbare Aminogruppe des Ausgangsmonomeren eingeführt.

Die erfindungsgemäßen, insbesondere nach den Verfahrensvarianten α und β erhältlichen, Polymeren können als solche definiert werden, die wiederkehrende Einheiten der Formel

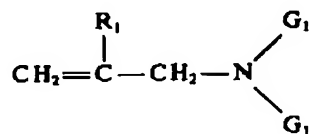


gegebenenfalls neben Comonomereinheiten der Formeln (IIa) und/oder (IIb), enthalten oder insbesondere daraus bestehen.

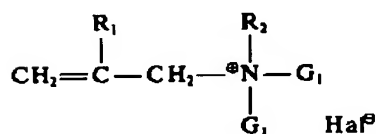
Besonders bevorzugte aminoalkylierte Vinylmonomeren entsprechen den folgenden Formeln



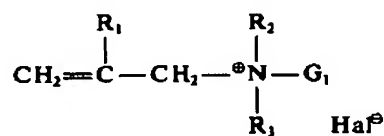
(III a₁)



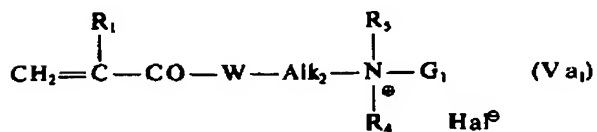
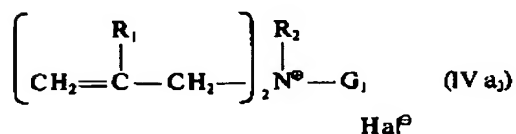
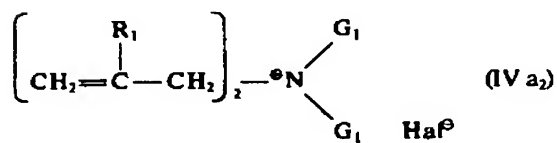
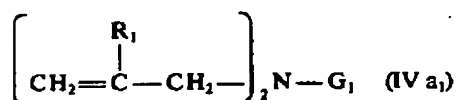
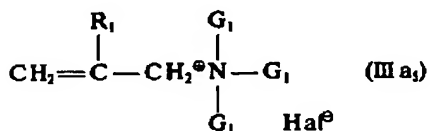
(III a₂)



(III a₄)

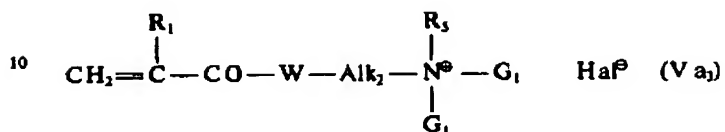


(III a₃)



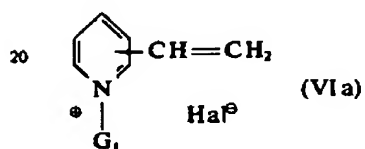


5



15

oder

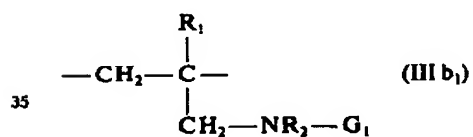


25

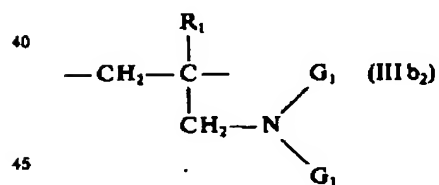
worin G_1 der durch Mono- oder Oligoaminoalkylierung mit einem den Rest $-\text{Alk}_1-\text{NH}_2$ abgebenden Aminoalkylierungsmittel entstehende Rest ist.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren enthalten vorteilhaft wiederkehrende Einheiten der folgenden Formeln

30



35



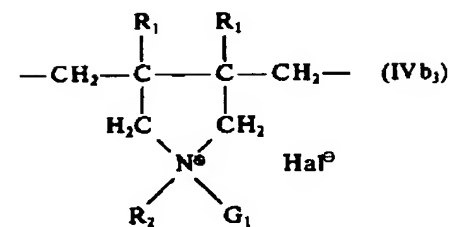
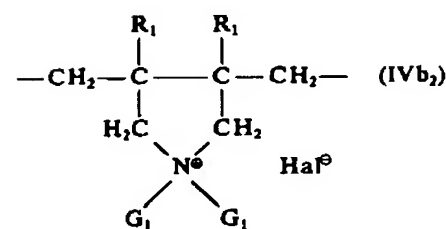
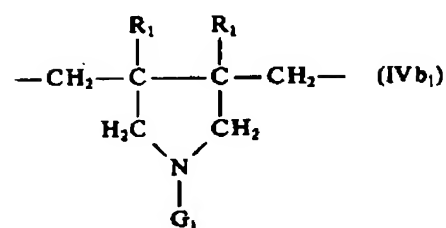
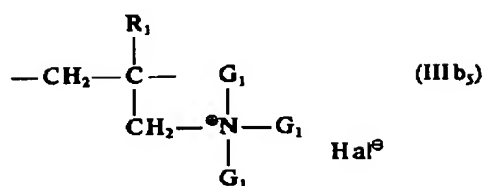
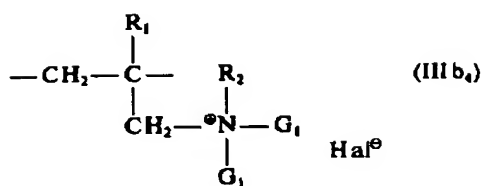
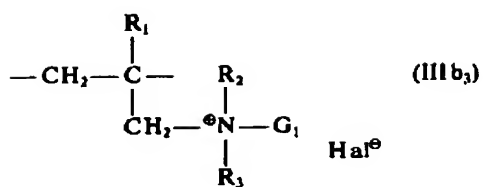
45

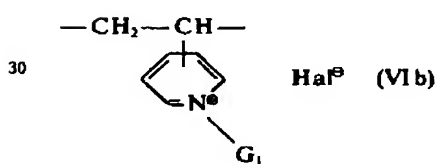
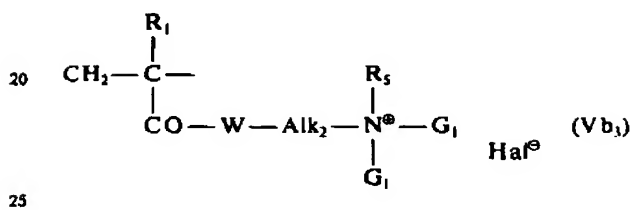
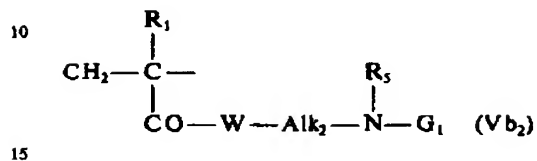
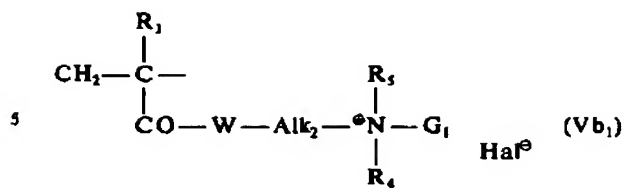
50

55

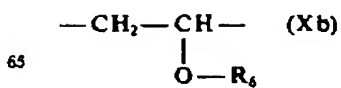
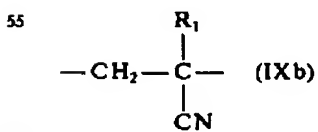
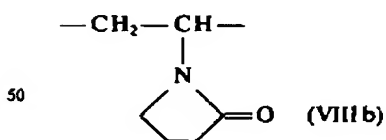
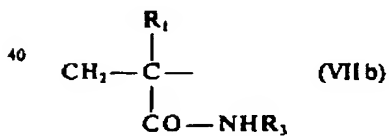
60

65

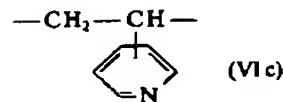
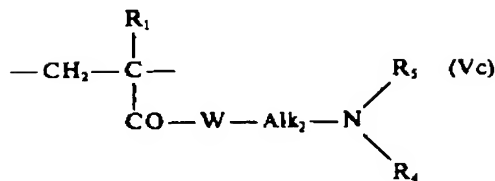
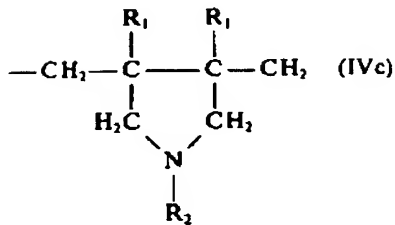
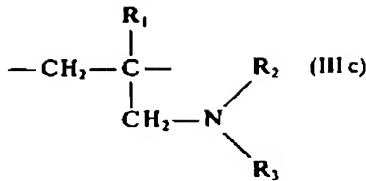




gegebenfalls neben wiederkehrenden Einheiten der Formeln



und/oder der Formeln



wobei in den Formeln (IIIa) bis (VIb) und (IIIc) bis (VIc) vorkommende basische Stickstoffatome gegebenenfalls protoniert sein können. In den Formeln (Va₁), (Va₂) und (Va₃) steht R₁ vorzugsweise für Methyl.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polymeren kann in einem sehr breiten Bereich schwanken, z. B. im Bereich von 1000 000 bis 20 000 000, vorzugsweise 500 000 bis 10 000 000. Der Gehalt an einpolymerisierten Monomereinheiten, die mindestens einen Rest der Formel (I) als Bestandteil der Seitenkette enthalten — insbesondere die einen durch Mono- oder Oligoaminoalkylierung einer alkylierbaren Aminogruppe in die Seitenkette eingebauten bzw. eingeführten Rest G, vorzugsweise G₁, enthalten, beträgt vorteilhaft 1—100 Mol%, vorzugsweise 2 bis 80 Mol%, insbesondere 5 bis 50 Mol% der gesamten einpolymerisierten Monomereinheiten im Polymeren. Von den aminoalkylierbaren Aminogruppen des Ausgangsmonomeren sind im Polymeren vorteilhaft 2—100 Mol%, vorzugsweise 5—80 Mol%, insbesondere 10—50 Mol% erfindungsgemäß aminoalkyliert, wobei die Aminoalkylierung vorzugsweise auch so forciert werden kann, daß die Aminogruppe des Aminoalkylierungsmittels wiederum aminoalkyliert wird, so daß nicht nur monoaminoalkylierte sondern auch oligo- und polyaminoalkylierte Aminogruppen entstehen. Darunter sind die mono- und oligoalkylierten Derivate, insbesondere mit mindestens 2, vorteilhaft 4 bis 10 Alk—N-Einheiten pro eingebauten Rest G bevorzugt.

Zur Aminoalkylierung wird vorteilhaft so verfahren, daß insgesamt 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Mol Aminoalkylierungsmittel, insbesondere der Formel (I'), pro Mol aminoalkylierbarer Aminogruppen des Ausgangspolymeren bzw. des gesamten Monomeren eingesetzt werden.

Die Aminoalkylierung mit Verbindungen der Formel (I') erfolgt vorteilhaft in wäßrigem Medium, unter neutralen bis alkalischen Bedingungen und im Temperaturbereich von 30°C bis Rückflußtemperatur und kann bis zur Bildung von Kettenverlängerungen und Verzweigungen, wie oben mit den Formeln (a) bis (p) gezeigt, führen.

Die Aminoalkylierung der Ausgangspolymeren gemäß der Verfahrensvariante (α) erfolgt vorteilhaft im pH-Bereich von 7—10 und im Temperaturbereich von 30—100°C, vorzugsweise 40—60°C; die Konzentration des wäßrigen Reaktionsmediums wird vorteilhaft so gewählt, daß das Reaktionsgemisch noch gut rührbar ist und kann aber auch relativ verdünnt sein; günstigerweise wählt man die Konzentration des Reaktionsgemisches so, daß der Trockenstoffgehalt bei der Aminoalkylierungsreaktion mindestens 1 Gew.-%, z. B. 2—50 Gew.-%, vorteilhaft 2—30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% beträgt.

Für die einstufige Aminoalkylierung der Monomeren wird vorteilhaft ein Temperaturbereich von 40—100°C, vorzugsweise 50 bis 80°C, gewählt und der pH wird vorteilhaft im Bereich von 7—14, vorzugsweise 8—13, gehalten. Die Konzentration des wäßrigen Reaktionsmediums kann bei der Aminoalkylierung der Monomeren auch höher gewählt werden, als bei der Aminoalkylierung der Polymeren, da die wäßrigen Monomerlösungen im allgemeinen nicht besonders viskos sind, und beträgt z. B. 10—80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%.

Für die zweistufige Aminoalkylierung der Monomeren wird die Umsetzung mit dem Dihalogenalcan oder dem Di-(haloalkyl)äther vorteilhaft wasserfrei durchgeführt, wobei pro Mol Monomer mindestens ein Mol Dihalogenalcan bzw. Di(haloalkyl)äther, vorzugsweise 5–20 Mol Dihalogenalcan bzw. Di(haloalkyl)äther eingesetzt werden; die Reaktionstemperatur liegt vorteilhaft im Bereich von 50°C bis Rückflußtemperatur. Die Umsetzung des Ausgangsmonomeren mit dem Halogenepoxyalkan erfolgt vorteilhaft im Molverhältnis von 1 : 0,8 bis 1 : 1, entweder unter wasserfreien Bedingungen, vorteilhaft im Temperaturbereich von 20–50°C oder in wäßrigem stark saurem Medium, z. B. bei pH 1–3, vorteilhaft im Temperaturbereich von 80–100°C. Die Weiterumsetzung mit Ammoniak bzw. einem Amin erfolgt vorteilhaft unter Verwendung von 5–10 Mol Ammoniak oder Amin pro Mol umzusetzendes Halogen, in Abwesenheit von Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln und vorteilhaft im Temperaturbereich von 20–60°C. Die Anlagerung einer Aminoverbindung an eine Epoxygruppe erfolgt vorteilhaft unter den oben beschriebenen Bedingungen.

Bei der Aminoalkylierung von Monomeren der Formel (V) bedeutet R₁ vorteilhaft Methyl.

Durch die zweistufige Aminoalkylierung wird vornehmlich nicht mehr als ein Rest der Formel (I) pro aminoalkylierbare Aminogruppe des Monomeren eingeführt.

Die Polymerisationsreaktion gemäß der Verfahrensvariante (β) kann im allgemeinen unter üblichen Polymerisationsbedingungen erfolgen, wie sie für die Herstellung von Vinylpolymeren verwendet werden, vorzugsweise in Lösung, insbesondere in wäßriger Lösung, z. B. im Temperaturbereich von 20–100°C, vorzugsweise 40–80°C und unter sauren Bedingungen, vorteilhaft bei pH 1–5, vorzugsweise 2–4, zweckmäßig in Gegenwart eines geeigneten Polymerisationsinitiators und vorteilhaft bei solchen Konzentrationen, daß das Reaktionsgemisch auch bei erfolgter Polymerisation noch gut rührbar ist, z. B. bei Konzentrationen von mindestens 2 Gew.-% Trockenstoffgehalt, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% Trockenstoffgehalt im wäßrigen Reaktionsgemisch; gewünschtenfalls kann auch ein Polymerisationsregler eingesetzt werden. Als Polymerisationsinitiatoren können z. B. solche eingesetzt werden, die unter thermischer Zersetzung freie Radikale bilden oder auch ein Redox-System; besonders bevorzugt werden Initiatoren der Azoreihe eingesetzt, insbesondere solche, die eine Gruppe mit kationischem Stickstoff enthalten, insbesondere solche der Formel



worin R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cyanalkyl-, Cyanaryl-, Cyanalkaryl- oder Cyanaralkylgruppe stehen und mindestens eine dieser Gruppen ein kationisiertes Stickstoffatom enthält, oder R₉ und R₁₀ zusammen eine Alkylen-, Alkylalkylen- oder Arylalkylengruppe bilden, die mindestens ein kationisiertes Stickstoffatom enthält, und L[⊖] ein Anion darstellt, in Frage. Bevorzugt werden Initiatoren der genannten Formel, in denen mindestens einer der Reste R₉ und R₁₀ eine protonierte Aminoalkyl-, Aminoaryl-, Amidinoalkyl-, Amidinoaryl-, Aminoalkaryl-, Aminoaralkyl-, Amidinoalkaryl-, Amidinoaralkyl-, Cyanaminoalkyl- oder Cyanaminoalkarylgruppe darstellt.

Beispiele solcher bevorzugter Initiatoren sind 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(2-amidinobutan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N-phenylamidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N-dimethylamidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N-hydroxyäthylamidinopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azo-bis 2-(imidazolinyl)propan dihydrochlorid.

Diese Initiatoren werden vorteilhaft in Mengen von 0,2–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Monomeren verwendet. Vorzugsweise kommen Mengen von 0,7 bis 7,0% zum Einsatz.

Als Polymerisationsregler können übliche Verbindungen eingesetzt werden, z. B. niedrigmolekulare, wasserlösliche Mercaptoverbindungen, z. B. Mercaptoäthanol, oder ein Alkanol, z. B. Isopropanol oder noch phosphorige Säure. Diese Polymerisationsregler werden vorteilhaft in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Monomeren verwendet.

Die Polymerisation erfolgt vorteilhaft in Abwesenheit von Luftsauerstoff, vorzugsweise unter mit Stickstoff inertisierter Atmosphäre.

Für die Einstellung saurer pH-Werte und im speziellen zur Herstellung der protonierten Produkte (Säureaddukte) können beliebige an sich übliche Säuren verwendet werden. Die Säureaddukte können durch Anlagerung beliebiger üblicher, vorzugsweise niedrigmolekularer Säuren entstehen, wie sie im allgemeinen zum Protonieren von Aminen zur Herstellung wasserlöslicher Ammoniumsalze verwendet werden, vornehmlich einfache Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, Bromwasserstoff, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder niedrigmolekulare aliphatische Carbonsäuren, insbesondere mit 1–4 Kohlenstoffatomen, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Milchsäure. Und so kann auch das Gegenion Z[⊖] diesen Anionen entsprechen oder noch ein durch die quaternisierende Aminoalkylierung entstehendes Anion sein, welches vornehmlich ein Halogenid ist. Für die Einstellung besonders tiefer pH-Werte, z. B. wie oben genannt, werden vorzugsweise die stärkeren Mineralsäuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, eingesetzt. Zur Einstellung von stark basischen pH-Werten werden vorzugsweise Alkalimetallhydroxyde (z. B. KOH oder NaOH) eingesetzt. Um in Gegenwart von primären Carbonamidgruppen Vernetzungen zu verhindern ist es von Vorteil Ammoniumsalze starker Mineralsäuren, z. B. Ammoniumchlorid oder -sulfat nachträglich zuzugeben.

Die wie beschrieben hergestellten Polymeren können gewünschtenfalls vom Reaktionsgemisch isoliert werden; da die Polymeren in wäßrigem Medium, so wie sie hergestellt worden sind, direkt verwendbar sind, ist es bevorzugt, sie nicht von der Mutterlauge zu isolieren, sondern so wie sie hergestellt worden sind, direkt zum Einsatz zu bringen.

Die erfindungsgemäßen Polymeren sind mit Wasser verdünnbar und sind insbesondere Polyelektrolyte mit polykationischem Charakter; sie sind zweckmäßig weitgehend frei von einpolymerisierten anionischen Monomeren, wobei ein kleiner Anteil, z. B. bis zu 3 Mol%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Mol% allfälliger Carboxygruppen aus der als Sekundärreaktion möglichen Hydrolyse von vorkommenden Amidgruppen noch tolerierbar

ist. Sie können in allen Gebieten der Technik eingesetzt werden, in denen kationische wasserlösliche Polymerisate verwendet werden, insbesondere sind sie als Fällungs- und Flockungsmittel geeignet und können für die Wasser- und Abwasserreinigung und für die Abwasserschlammentwässerung eingesetzt werden; sie zeichnen sich besonders durch ihre ausgeprägten Retentions- und Entwässerungseigenschaften aus und können daher mit Vorteil als Retentions- und Entwässerungsmittel vorzugsweise im schwach basischen bis nahezu neutralen Bereich (z. B. pH 6,5 bis 8) zur Herstellung von Cellulosefaser- und Zellstoffgebilden eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der erfindungsgemäßen Präparate als Fällungs- und Flockungsmittel, vorzugsweise als Retentions- und Entwässerungsmittel für die Herstellung von Zellulosefaser- und Zellstoffgebilden, im wesentlichen Pappe und Papier; außerdem eignen sie sich auch gut als Flockungsmittel für wäßrige Schlämme, insbesondere Faulschlamm und Frischschlamm von kommunalen Kläranlagen. Weiter ist auch Gegenstand der Erfindung das Verfahren zur Herstellung von Zellulosefaser- bzw. Zellstoffgebilden, insbesondere Pappe und vorzugsweise Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Retentions- und/oder Entwässerungsmittel ein erfindungsgemäßes Präparat einsetzt.

Bei der Herstellung von Papier, insbesondere bei der kontinuierlichen Herstellung von Papierbahnen unter Einsatz der erfindungsgemäßen Präparate, kann man eine besonders homogene Blattbildung beobachten.

Die erforderliche Konzentration des Polymerisates für die jeweilige Anwendung richtet sich selbstverständlich nach Art und Konzentration der zu behandelnden gelösten oder dispergierten, insbesondere suspendierten Substanzen. Der pH-Wert bei der Ausflockung kann in üblichen Bereichen variieren, vornehmlich im schwach-alkalischen bis sauren Bereich je nach Einsatzgebiet (bevorzugt nahezu neutral), z. B. pH 4–8, vorteilhaft 5–7,5, für Papier vorzugsweise 6,5 bis 8.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile, wenn nicht anders angegeben, Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen wie g zu ml. Die Viskositäten sind bei 20°C gemessen.

Beispiel 1

34 Teile Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 26 Teile 1-Amino-2-chlorpropan-Hydrochlorid und 50 Teile Wasser werden vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 26,67 Teilen einer 30%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung versetzt. Sodann wird innert 30 Minuten auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur während einer Stunde weitergeführt. Sodann werden 500 Teile Wasser zugegeben und der pH mit Hilfe von 30%iger wäßriger Salzsäure auf 2,8 eingestellt. Anschließend werden 58 Teile Acrylamid und so viel Wasser zugegeben, daß total 1216 Teile monomerhaltige Lösung erhalten werden. Nun werden 0,9 Teile 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben und die entstehende Lösung unter Rühren mittels eines kräftigen Stickstoffstroms von Luft befreit. Nach 30 Minuten wird der Stickstoff schwächer eingestellt, der Ansatz auf 60°C erhitzt und 15 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur (–20°C) abgekühlt und ausgeladen. Man erhält 1216 Teile eines sehr wirksamen Retentions- und Entwässerungsmittels für die Papierherstellung. Die Viskosität des Produktes beträgt 2900 mPas. (Spindel 4, 60 U/Min).

Beispiel 2

136 Teile Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 400 Teile Wasser werden vorgelegt und der pH wird mit 80 Teilen 36%iger wäßriger Salzsäure auf 2,8 eingestellt. Anschließend gibt man 227,2 Teile Acrylamid dazu und so viel Wasser, daß 1600 Teile Lösung vorliegen. Nun kontrolliert man daß der pH immer noch ca. 2,8 beträgt und fügt 3 Teile einer 10%igen Lösung von Mercaptoäthanol in Isopropanol als Polymerisationsregler zu. Nun wird die erhaltene Lösung unter Rühren mittels eines kräftigen Stickstoffstroms von Luft befreit und auf 60°C erhitzt, wobei mit dem Zutropfen einer Lösung von 7,2 Teilen 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 152,8 Teile Wasser begonnen wird. Die Zutropfzeit beträgt 10 Stunden. Danach läßt man noch 10 Stunden bei 60°C unter Stickstoff auspolymerisieren, kühlt auf 40°C ab und gibt 92,8 Teile 2-Chloräthylamin-Hydrochlorid dazu. Nun werden noch 212,8 Teile einer 30%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung zugefügt und die Temperatur wieder auf 60°C erhöht. Nach 3 Stunden bei 60°C wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Viskosität beträgt 9100 mPa · s (Brookfieldviskosimeter, Spindel 4, 60 U/Min) und der pH ca. 9,55. Nun werden noch 445 Teile Ammoniumchlorid sowie 1600 Teile Wasser zugegeben und der pH mit 36%iger Salzsäure auf 2,0 eingestellt. Man erhält ein lagerstabiles, hochwirksames Retentions- und Entwässerungsmittel für die Papierindustrie mit einer Brookfieldviskosität von 500 mPa · s (Spindel 4, 60 U/Min).

Beispiel 3

68 Teile Dimethylaminopropylmethacrylamid sowie 54,1 Teile Wasser und 46,4 Teile 2-Chloräthylamin-Hydrochlorid werden vorgelegt und bei Raumtemperatur, unter Köhlen mit 53,66 Teilen einer 30%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung versetzt. Sodann wird innert 30 Minuten auf 95°C erhitzt und dann wird 1 Stunde bei dieser Temperatur weitergeführt. Nun werden 1000 Teile Wasser sowie 116 Teile Acrylamid zugegeben und der pH mit 36%iger wäßriger Salzsäure auf 2,8 eingestellt, wobei durch Zugabe von wenig Wasser 2050 Teile monomerhaltiger Lösung erhalten werden. Nun werden 6 Teile phosphorige Säure sowie 1,8 Teile 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben, mit Stickstoff inertisiert und die Temperatur auf 60°C erhöht. Nach 15 Stunden wird eine Brookfieldviskosität von 1500 mPa · s (Spindel 4, 60 U/Min) gemessen. Nun wird auf Raumtemperatur abgekühlt und es werden 236,7 Teile Ammoniumchlorid zugegeben, der pH wird mit 36%iger Salzsäure auf 2,0 eingestellt und es wird so viel Wasser zugefügt, daß man 2367 Teile Produkt erhält. Die Viskosität beträgt sodann 1000 mPa · s (Brookfield, Spindel 4, 60 U/min). Das Produkt ist ein lagerstabiles, wirksames Retentions- und Entwässerungsmittel für die Papierherstellung.

Beispiel 4

12,13 Teile Diallylamin sowie 21,25 Teile Dimethylaminopropylmethacrylamid werden mit 25 Teilen Wasser vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Kühlen mit 51,23 Teilen 2-Aminoäthylbromid-hydrobromid und 33,33 Teilen einer 30%igen, wäßrigen Natriumhydroxidlösung versetzt. Sodann wird auf 60° C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur ausreagieren gelassen. Sodann wird der pH mit 36%iger Salzsäure auf 2,5 eingestellt. Nun werden 72,5 Teile Acrylamid und so viel Wasser zugegeben, daß 1311 Teile monomerhaltige Lösung erhalten werden. Anschließend wird mit Stickstoff inertisiert, auf 60° C erhitzt und mit dem Zutropfen von 61 Teilen einer Lösung von 9 Teilen 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 52 Teilen Wasser begonnen. Die Zutropfzeit beträgt 10 Stunden. Danach läßt man noch 9 Stunden bei 60° C ausreagieren, kühlt auf Raumtemperatur ab und läßt aus. Man erhält ein wirksames Retentions- und Entwässerungsmittel für die Papierherstellung.

Beispiel 5

Das Beispiel 4 wird wiederholt aber es werden eingesetzt:

12,13 Teile Diallylamin
 21,25 Teile Dimethylaminopropylmethacrylamid
 102,45 Teile 2-Aminoäthylbromid-hydrobromid
 66,66 Teile 30%ige Natriumhydroxidlösung
 50,00 Teile Wasser
 72,50 Teile Acrylamid
 soviel Teile Wasser, daß 1438 Teile monomerhaltiger Lösung erhalten werden.
 61,00 Teile Initiatorlösung [9 Teile 2,2' Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 52 Teile Wasser].

Beispiel 6

1258 Teile einer 36,2%igen wäßrigen Diallylaminlösung sowie 1010 Teile einer 53,8%igen wäßrigen Chloräthylaminhydrochloridlösung werden vorgelegt und innert von 1 Stunde mit 625 Teilen 30%iger Natriumhydrochloridlösung versetzt, wobei die Temperatur bis auf 60° C ansteigt. Sodann wird bei dieser Temperatur während 2 Stunden weitergerührt und kontrolliert, ob die Reaktion beendet ist (Chlor-Ionen Titration). Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt. 289 Teile der erhaltenen Lösung sowie 133 Teile Acrylamid und 1792,7 Teile Wasser werden sodann vorgelegt, mit 57 Teilen 30%iger Salzsäure neutralisiert und die entstehende Lösung mit Stickstoff inertisiert. Nun wird auf 60° C erhitzt und mit dem Zutropfen einer Lösung von 2,3 Teilen 2,2-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 27 Teilen Wasser begonnen. Die Zutropfzeit beträgt 8 Stunden. Danach läßt man noch 7 Stunden bei 60° C auspolymerisieren, kühlt ab und läßt aus. Man erhält 2301 Teile einer klaren, gelben Lösung mit einem Aktivstoffgehalt von 9,4% (auf die freie Base bezogen). Das Produkt ist ein hochwirksames Retentions- und Entwässerungsmittel für die Papierherstellung.

Applikationsbeispiel A1

Es wird ein 2%iger wäßriger Papierbrei folgender Feststoffzusammensetzung verwendet:

50 Teile gebleichter Sulfitzellstoff
 50 Teile gebleichter Buchenzellstoff
 30 Teile Kaolin
 3 Teile Harzleim
 2 Teile Aluminiumsulfat

Vor der Blattbildung auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner werden 125 ml Prüfstoff mit 5 resp. 10 ml einer 0,05%igen wäßrigen Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen Produktes sowie mit 875 ml Verdünnungswasser vermischt. Nach einer Rührzeit von 5 Sekunden bei 250 U/Min wird das Stoff-Wassergemisch in die Füllkammer des Blattbildners (System Rapid-Köthen) überführt, in welcher 3 l Wasser vorgelegt sind. Nach einer Haltezeit von 20 Sekunden wird durch Betätigen des Absaugventils das Blatt gebildet. Man erhält ein Papier mit sehr hoher Füllstoffretention.

Applikationsbeispiele A2 bis A6

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel A1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Produktes von Beispiel 1 die gleiche Menge der Produkte der Beispiele 2, 3, 4, 5 bzw. 6 eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel B1

Es wird ein 2%iger wäßriger Papierbrei folgender Feststoffzusammensetzung verwendet:

100 Teile gebleichter Sulfitzellstoff
 20 Teile Calciumcarbonat

Vor der Blattbildung auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner werden 125 ml Prüfstoff dem Prüfstoffvorrat entnommen und mit 1% (bezogen auf den Sulfitzellstoff) einer handelsüblichen Emulsion eines synthetischen Leimes (Emulsion aus dimerem Alkylketen) vermischt. Anschließend werden 5 bis 15 ml einer 0,05%igen wäßrigen Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen Produktes sowie 875 ml Verdünnungswasser dem Papierstoff zugefügt. Nach einer Rührzeit von 5 Sekunden bei 250 U/min wird das Stoff/Wassergemisch in die Füllkammer des Blattbildners (System-Rapid-Köthen) überführt, wobei in der Füllkammer 3 l Wasser vorgelegt sind. Nach einer Haltezeit von 20 Sekunden wird durch Betätigen des Absaugeventils das Blatt gebildet. Das hergestellte Papier zeichnet sich durch seine hohe Füllstoffretention aus. 5

Applikationsbeispiele B2 bis B6 10

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel B1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Produktes vom Beispiel 1 die gleiche Menge der Produkte der Beispiele 2, 3, 4, 5 bzw. 6 eingesetzt wird.

Applikationsbeispiel C1 15

250 ml einer 2%igen altpapierhaltigen Zellstoffsuspension folgender Feststoffzusammensetzung:

25 Teile Holzschliff
25 Teile Zeitungen
25 Teile Karton (grau)
25 Teile Wellpappe
5 Teile Kaolin 20

werden mit 875 ml Wasser, die 2,5 bis 15 ml einer 0,2%igen wäßrigen Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen Produktes enthalten, unmittelbar (ca. 20 Sekunden) vor der Prüfung vermengt und auf dem Schopper-Riegler-Gerät entwässert. Als Maß für die Flockungswirkung dient die Zeit, welche für den Austritt einer bestimmten Menge Filtrat aus der Suspension benötigt wird. (Die angewandte Prüfmethode ist im Merkblatt V 17/61 des "Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure" beschrieben). Die Entwässerung wird durch die Anwesenheit des im Beispiel 1 beschriebenen Produktes deutlich beschleunigt. 25 30

Applikationsbeispiele C2 bis C6

Man verfährt wie im Applikationsbeispiel C1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Produktes vom Beispiel 1 die gleiche Menge der Produkte der Beispiele 2, 3, 4, 5 bzw. 6 eingesetzt wird. 35

Patentansprüche

1. Mit Wasser verdünnbare, seitenkettenhaltige Vinylpolymere, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Gruppen der Formel 40



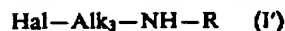
worin

Alk Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, hydroxysubstituiertes Alkylen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder durch $-O-$ unterbrochenes Alkylen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, 45
X eine basische Aminogruppe oder eine Ammoniumgruppe und
Y eine basische $-NH$ -Gruppe oder ein Säureaddukt davon
bedeuten, wobei eines von X und Y weiter an einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und das andere an Wasserstoff oder an einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden sind, 50
in mindestens einem Teil der Seitenketten.

2. Verfahren zur Herstellung der Vinylpolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
(α) ein basische Aminogruppen enthaltendes Vinylpolymere und/oder ein Säureaddukt davon am basischen gegebenenfalls protonierten Stickstoff aminoalkyliert, oder 55
(β) mindestens eine Gruppe der Formel (I), wie im Anspruch 1 definiert, enthaltende Vinylmonomeren, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Vinylcomonomeren radikalisch polymerisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem einen Rest der Formel $-Alk-NH_2$ abgebenden Alkylierungsmittel aminoalkyliert.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensvariante (α) mit einer Verbindung der Formel 60

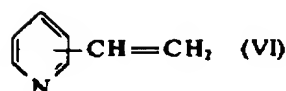
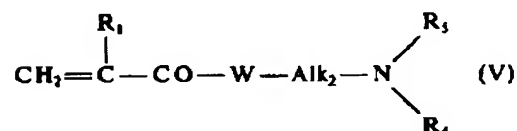
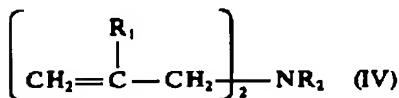
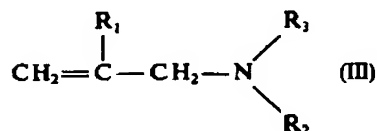


worin

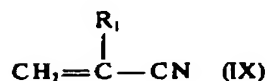
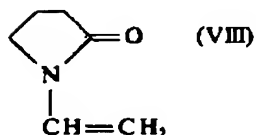
Alk₃ C_{2–6}-Alkylen oder durch $-O-$ unterbrochenes C_{4–6}-Alkylen, 65
Hal Halogen,
R Wasserstoff oder einen über ein aliphatisches Kohlenstoffatom an die NH-Gruppe gebundenen Kohlen-

wasserstoffrest mit 1–8 Kohlenstoffatomen oder einen durch –O– oder –NR'– unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und
R' Wasserstoff oder C₁–2-Alkyl
bedeuten, aminoalkyliert.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsvinylpolymeren der Verfahrensvariante (a) Homo- oder Copolymere von Monomeren der folgenden Formeln (III) bis (VI)



oder Copolymere von einem oder mehreren der genannten Monomeren der Formeln (III) bis (VI) mit nicht-ionogenen Comonomeren der Formel (VII) bis (X)



oder



worin

R₁ jeweils Wasserstoff oder Methyl,

R₂ jeweils Wasserstoff, C₁–6-Alkyl oder Benzyl,

R₃ jeweils Wasserstoff oder C₁–2-Alkyl,

R₄ Wasserstoff oder C₁–2-Alkyl,

R₅ C₁–6-Alkyl

R₆ C₁–2-Alkyl

Alk₂ C₂–6-Alkylen oder hydroxysubstituiertes C₃–6-Alkylen und

W—O— oder —NH—
bedeuten, sind.

6. Verfahren nach Ansprüchen 2—5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Vinylpolymeres aus Diallylamin und/oder einer Verbindung der Formel (V) und gegebenenfalls (Meth)acrylamid mit β - bis ω -Chlor- oder -Brom-(C₂—4-alkyl)-amin aminoalkyliert.

7. Vinylmonomere gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Gruppe der Formel (I), definiert wie im Anspruch 1, als Bestandteil des Moleküls.

8. Verfahren zur Herstellung der Vinylmonomeren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein mindestens eine basische Aminogruppe oder ein Säureaddukt davon enthaltendes Vinylmonomeres aminoalkyliert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Verbindung der Formel (I'), definiert wie im Anspruch 4, aminoalkyliert, oder die Aminoalkylierung durch Umsetzung des Monomeren erst mit einem C₂—6-Dihalogenalkan, einem C₄—6-Di(halogenalkyl)äther oder einem C₃—6-Halogenepoxyalkan und dann mit einer Verbindung der Formel R—NH₂ oder einem Säureaddukt davon, durchführt.

10. Vinylmonomere erhältlich durch Aminoalkylierung von Verbindungen der Formel (III), (IV), (V) oder (VI), definiert wie im Anspruch 5, zur Einführung von N-gebundenen Resten —Alk₁—NH—, worin Alk₁ C₂—4-Alkylen bedeutet.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Variante (β) Vinylmonomere gemäß Ansprüchen 7—10 gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Vinylcomonomeren polymerisiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man Vinylmonomere gemäß Anspruch 10 mit Comonomeren der Formeln (III)—(X), wie im Anspruch 5 definiert, copolymerisiert.

13. Die nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 2, 3, 4, 5, 6, 11 und 12 erhältlichen Vinylpolymeren.

14. Vinylpolymere gemäß Anspruch 1 und 13 in wäßriger Lösung oder Dispersion.

15. Verwendung der Vinylpolymeren gemäß Ansprüchen 1, 13 und 14 als Flockungsmittel und/oder Fällungsmittel.

16. Verwendung nach Anspruch 15 für die Herstellung von Papier.

17. Verwendung nach Anspruch 15 bei der Wasserreinigung oder Schlammwässerung.

18. Das gemäß Anspruch 16 hergestellte Papier.

— Leerseite —